



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

THÈME :
**Étude théorique de la structure électronique
des complexes sandwichs**

Préparé par : -AMEUR Abderrachid
-LATTALI Othman

Soutenu le : 30 septembre 2020

Devant le jury :

Président:	Boubatra Mustapha	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj
Rapporteur:	Saiad Amira	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur:	Mekhalif Tahar	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2019-2020

REMERCIEMENTS

Après la réalisation de ce projet ; on tient à remercier avant tout le Bon Dieu puissant qui nous a donné le courage et l'aide nécessaires afin de pouvoir réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Un grand remerciement à notre encadreur : Dr. SAIAD Amira pour tous leurs conseils, aide et leurs grands efforts ;

Mes remerciements également à :

Tout le personnel de département SM sans exception ;

Tous les enseignants qui ont contribué à notre formation du primaire jusqu'au cycle universitaire ;

Aux membres du jury qui me feront l'honneur d'examiner notre travail.

MERCI...

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime mais surtout :

A mes parents que toujours été les étoiles de mon ciel et ont illuminé mon chemin depuis ma naissance ;

Aux âmes nobles de mon grand-père paternelle et de mon grand - père maternels, que Dieu leur soit clément ;

A ma grand-mère paternelle et ma grand-mère maternels que Dieu la garde,

A mes frère Youcef, et Rbiai ;

A tout ma famille ;

A mes amis : Youcef, Salem, Djamel, Adel, Ilyes, Sofiane et Ahmed et bien sur othman ;

A toute ma promotion 2020 et ma promotion de 2015 sans exception ;

A tous mes collègues plus particulièrement tout le groupe de chimie des Matériaux ;

A tous les enseignants de département SM qui m'ont accompagné durant mes études.

AMEUR ABDERRACHID

Je dédie ce modeste travail à tous ceux que j'aime mais surtout :

À la mère que toujours été les étioles de mon ciel et ont illuminé mon chemin depuis ma naissance ;

Aux âmes nobles de mon grand -père maternels ;

A ma grand-mère maternels que Dieu la garde,

A tout ma famille ;

A mes amis : abdu karim, tarek, Djalal, Oussama, Nadjib, Chouaib, Raid et yahai ...

A toute ma promotion 2020 et ma promotion de 2015 sans exception ;

A tous mes collègues plus particulièrement tout le groupe de chimie des Matériaux ;

A tous les enseignants de département SM qui m'ont accompagné durant mes études.

LATTALI OTHMAN

Liste des abréviations

- DFT:** Density Functional Theory.
- LDA:** Local density approximation.
- GGA:** Gradient generalized approximation.
- HF:** hartree fock.
- PHF:** Post hartree fock.
- EVM :** électrons de valence métallique.
- NAO :** orbitales naturelles atomiques.
- NBO :** orbitales naturelles de liaison.
- OA :** Orbitale Atomique.
- OF :** Orbitale Frontière.
- OM:** Orbitale Moléculaire.
- HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital.
- LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
- LSD:** Local spin density.
- KS:** Kohn-Sham.
- ADF:** Amsterdam Density Functional.
- BP86 :** Becke Perdew 86
- Tr :** Tropylium
- COT :** Cyclooctatétraène

Liste des figures –Schémas.....

Liste des figures –Schéma: _____ page :

Chapitre 01

Schéma 01 : Décompte du nombre d'électrons.....22

Schéma 02: l'hapticité.....22

Figure 1 : Diagramme d'interactions général pour un complexe ML_n à 18 électrons.....23

Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π24

Chapitre 02

Schéma 1 : Les formules canoniques du tropylium cationique $C_7H_7^+ = (Tr)^+$ et la numérotation des atomes pour les complexes $[M_3(Tr)_2 L_3]^{2+}$ adoptée tout au long de ce article **28**

Schéma 2. Structures optimisées pour le ligand cyclooctatétrène (COT)²⁻ neutre (a) et dianionique (b) de symétries (C_{2v}) et (D_{8h}), respectivement, et la numérotation des atomes pour les complexes $M_4(COT)_2$ adoptée tout au long de ce article (c)..... **32**

Schéma 3 : La numérotation des atomes pour les complexes $[M_3(COT)_2L]^{2+}$ **35**

Figure 1 : Diagramme simplifié des OM (BP86) illustrant les interactions entre le $[Pd_3(Tr)_2]^{2+}$ et $(C_2H_4)_3$ dans $[Pd_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$ de symétrie C_2**30**

Figure 2 : Diagramme simplifié des OM d'état singulet pour le complexe $Cr_4(COT)_2$ **33**

SOMMAIRE.....

SOMMAIRE : **PAGE :**

Introduction Générale

Chapitre I : METHODOLOGIE THEORIQUE	01
Partie A. Méthodes de chimie quantique.....	01
Introduction.....	02
I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	03
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	04
III. L'approche Kohn-Sham.....	05
2- Principe.....	05
3. Les équations de Kohn-Sham.....	07
4. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham.....	09
5. Les différentes classes des fonctionnelles.....	10
6. Les fonctionnelles LDA.....	10
7. Les fonctionnelles GGA.....	12
8 Les fonctionnels hybrides.....	13
9. Brefs rappels sur les calculs relativistes.....	13
10. Les outils d'analyse de liaisons.....	15
11. Les orbitales naturelles atomiques (NAO).....	15
12. Les orbitales naturelles de liaison (NBO).....	16
Bibliographie.	18

SOMMAIRE.....

Partie B: Complexes organométalliques.....	20
1. Introduction.....	21
2. Règle des dix-huit électrons.....	21
3. Décompte du nombre d'électrons.....	22
4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	23
Bibliographie.....	25
Chapitre II : (Simulation).....	26
Bibliographie.....	36
Conclusion générale.....	37
Annexe	39
Bibliographie.....	44
Résumé	45

Introduction

générale

Introduction générale.....

Introduction générale :

D'un point de vue théorique, la description des complexes de métaux de transition avec un ou plusieurs centres métalliques est un défi pour les méthodes de chimie quantique en général, et pour la DFT en particulier. En effet, les métaux de transition en particulier se définissent par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de leurs états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

L'étude des complexes métalliques a souvent contribué d'une façon notable à la révolution à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique, et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec ses différentes approximations, permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces complexes, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques.

De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable ¹.

Le premier chapitre, donne d'une manière claire et objective les différentes méthodes de la chimie quantique basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, particulièrement la méthode de Hartree-Fock avec ses différentes approximations, les méthodes Post-SCF et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le deuxième chapitre concerne une simulation des sandwichs métalliques encapsulés entre deux ligands monocycliques π -conjugués.

Introduction générale.....

Bibliographies

1. N. Barros, Thèse de Doctorat de l'université de MontpellierII, 2007.

Chapitre I

Partie A

Méthodes de chimie quantique

Introduction :

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, et les clusters boranes et leurs dérivés une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques *ab initio* et Hartree-Fock et *postHartree-Fock*. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser.

I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Dans la première partie, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927¹², complétée ensuite par la formule de l'échange de Dirac¹³ pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock¹⁴, sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (25)$$

Où C_x est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode X_α (α est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante C_x , souvent considérée comme 'l'ancêtre' de la DFT).

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique avec la publication de Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes.¹⁵ Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham.¹⁶ La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après un aperçu succinct des travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons brièvement les approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Nous proposons aux lecteurs les ouvrages et articles¹⁷⁻²² pour plus de développement.

II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

PREMIER THEOREME : *preuve d'existence*

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur V_{ext} d'un système électronique est, à un constant près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ ². La densité électronique fixe également le nombre d'électrons N du système via la condition de normation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

V_{ext} et N déterminent à leur tour l'Hamiltonien \widehat{H} , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (27)$$

Où T et E_{ee} représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que E_{eN} correspond à l'interaction électron-noyau.

Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système (E_{eN}), de ceux dits 'universels' (T et E_{ee}) en cela que leur expression est indépendante de N (nombre d'électron), R est la distance électron-noyau et Z le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (28)$$

La fonctionnelle F_{HK} , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous

tes états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **SECOND THEOREME :application du principe variationnel à la DFT**

La fonctionnelle F_{KH} donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental ρ_0 .

Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}$:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (29)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si $\tilde{\rho}$ satisfait aux conditions aux limites et est v -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la v -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N-représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante.

La réciproque est fautive puisqu'un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew²³ ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de *Levy* (Levy Constrained Search). Dans la pratique, le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais été utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

III. L'approche Kohn-Sham :

. Principe :

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle F_{HK} explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, date à laquelle Kohn et Sham proposent une approche éponyme permettant de pallier ce problème.¹⁶ Jusqu'alors, seul la méthode de Thomas-Fermi¹² (puis celle de

Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_s généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (30)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à N électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales ϕ_i :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (31)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel.²²⁻²³ De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectronique (spin-orbitales ϕ_i) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales ϕ_i sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham, \hat{f}^{KS} est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_s(\vec{r}) \quad (33)$$

Les spin-orbitales ϕ_i sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire où les mouvements électroniques sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif V_s pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (34)$$

3. Les équations de Kohn-Sham :

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique T_s , équation 31) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$F_{HK}[\rho_{\vec{r}}] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

T_s , énergie cinétique du système sans interaction, et J , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

Contrairement à son nom, E_{XC} rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ($T - T_s$), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de J . Ces considérations étant faites, reste à présent à trouver l'expression du potentiel effectif V_s tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système réel :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (37)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{\vec{r}_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_{iA}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe vibrationnel à l'expression de $E[\rho]$ avec pour contrainte que les spin-orbitales ϕ soient orthonormées ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$).

Les équations résultantes (voir la réf. 18 pour le détail des calculs), nous permettons de retrouver l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (38)$$

Et d'identifier le potentiel effectif V_S au potentiel V_{eff} :

$$V_S \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{\vec{r}_{1A}} \quad (39)$$

Les équations 38 sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i par l'intermédiaire de J et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettant donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires avant d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonction atomique comme introduit par Roothan pour la méthode Hartree-Fock, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière autocohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne J doit être traitée de la même

manière que le terme d'échange K, J est ici totalement décorrélée de la façon dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par quadrature numérique. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, ou la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici W_p :

$$\int X_{\mu}^*(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) X_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \approx \sum_p X_{\mu}^*(\vec{r}_p) V_{XC}(\vec{r}_p) X_{\nu}(\vec{r}_p) W_p \quad (40)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Beck en 1988²⁶ qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

4. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham :

Les orbitales moléculaires présentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électronique d'un système. Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, le théorème de Koopmans²⁷ permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles.²⁸⁻³⁵ Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman²⁹ ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr²⁰⁻³⁰ ont plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait

pertinentes pour des études qualitatives. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation²⁷ :

$$\varepsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (41)$$

L. Kleinman³² à toutefois récemment remis en question l'équation 41 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al...³¹ Dans la pratique, la plupart des tests comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental.²⁸⁻²⁹⁻³⁷ Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel d'ionisation de 7 eV environ, contre 13.7 expérimentalement. Cette erreur tient largement au problème de la 'self-interaction'²⁹⁻²⁶ et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO.²⁹⁻³⁷⁻³⁸ Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l'évolution de l'erreur sur l'énergie ε_{HOMO} pour différents systèmes chimiques était homogène d'une fonctionnelle d'échange-corrélation à une autre.²⁸⁻³⁵ Ceci ne souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu'une erreur systématique intervient lors du calcul de l'énergie de la HOMO.

5. Les différentes classes des fonctionnelles :

. Les fonctionnelles LDA :

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leur équation.¹⁶ Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de

densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel.

Le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons ε_{XC} , est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en r . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Dans un second temps, ε_{XC} est divisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Cette division, même si elle n'a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac¹³ :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (44)$$

L'énergie de corrélation ε_C n'y est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN)⁴¹ est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électron pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin α et β : ($\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$) dans les équations précédentes.

Cette approche, notée généralement LSD (LocalSpin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique. Des fonctionnelles plus élaborées ont été développées par la suite.

7. Les fonctionnelles GGA :

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première $\nabla\rho$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (45)$$

La forme de ε_{XC} est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke 1988⁴²), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, réf.⁴³). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour l'énergie d'échange, est frittée sur des données expérimentales (P86, réf.⁴⁴), ou est fondée sur des raisonnements physiques (PW91, réf.⁴⁵). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et

de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986)⁴²⁻⁴⁴ qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison.

Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

8. Les fonctionnels hybrides :

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half ».⁴⁶ Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP.⁴⁷ Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

6. Brefs rappels sur les calculs relativistes :

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (47)$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron de cœur de l'atome de mercure elle est de $1,23 m_0$.

En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prendre en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'Hamiltonien de Dirac demandent des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll et al. Souvent nommés « SDD»⁵¹ et « Lanl2dz » par Hay et al...⁵²⁻⁵⁴ Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tous les électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH) ⁵⁵⁻⁵⁶, qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

9. Les outils d'analyse de liaisons :

Dans le modèle proposé par Lewis⁵⁷, une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule. Cependant l'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en termes de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle important en chimie organométallique⁵⁸. C'est le cas par exemple des interactions électrostatiques (entre deux atomes chargés). Afin d'analyser les liaisons et les interactions entre les différents atomes formant les molécules que nous allons considérer dans ce travail, nous utiliserons la méthode NBO. L'objet de cette méthode est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant d'écrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis .

8. Les orbitales naturelles atomiques (NAO) :

La matrice densité P peut être scindée en plusieurs blocs, comme schématise l'équation (24). Les blocs diagonaux de type P_I contiennent exclusivement des éléments P_{μ} construits à partir d'orbitales ϕ_{μ} et ϕ_{ν} du même atome I. Les blocs extra-diagonaux de type P_{IJ} contiennent des termes croisés $P_{\mu\nu}$ ou les orbitales ϕ_{μ} appartiennent à l'atome I et les ϕ_{ν} à l'atome J.

$$P = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} & \dots & P_{AL} \\ P_{BA} & P_B & \dots & P_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{LA} & P_{LB} & \dots & P_L \end{bmatrix}$$

(48)

Considérons le bloc P_A séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres $Y_\mu^A(\vec{r})$, associés aux valeurs propres η_μ^A . Les vecteurs propres sont appelés "orbitales naturelles atomiques" (NAO), et les valeurs propres associées "occupations".⁵⁹ Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premières, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales "minimales" ; les orbitales restantes sont dites orbitales "de Rydberg". La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales :

$\eta_\mu^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \text{min}} \eta_\mu^A$. Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural population analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques.⁶⁰

9. Les orbitales naturelles de liaison (NBO) :

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. A partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposée⁶¹ :

Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A.

Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes.

Considérons maintenant un bloc quadruple formé des quatre blocs P_A, P_{AB}, P_{BA} et P_B noté $P^{(AB)}$ (équation 49), associée aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres $\chi_\mu^A(\vec{r})$ construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres η_μ^A . Les orbitales doublement occupées peuvent alors être soit des paires libres de A ou de B soit des liaisons A-B, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice $\tilde{P}^{(AB)}$ (équation 26). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de $\tilde{P}^{(AB)}$ suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublement occupées sont associées aux liaisons covalentes A-B. Dans le cas de liaisons de type σ , on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe A-B, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_A - \sum \eta_\mu^A |\chi_\mu^A(\vec{r})\rangle \langle \chi_\mu^A(\vec{r})| & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B - \sum \eta_\mu^B |\chi_\mu^B(\vec{r})\rangle \langle \chi_\mu^B(\vec{r})| \end{bmatrix} \quad (50)$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis. À partir de la fonction d'onde du système, on peut donc construire des "orbitales naturelles de liaison" (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie de Lewis E_{Lewis} , correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{\text{Lewis}}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur et agnostiques (interaction entre une liaison covalente A-B et une orbitale vacante du métal) participant à la stabilisation énergétique du système.⁵⁹

Bibliographie :

1. E.Fermi, Rend. Accad. Lincei 1927, 6, 602-L.H.Thomas Proc. *Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
2. P.A.M. Dirac Proc. *Camb. Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
3. J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
4. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1136 (1964) B864.
5. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
6. W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2e ed. Wiley, 2001.
7. R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1989.
8. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2e ed. Wiley, 2001.
9. E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 5383.
10. C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, 2002.
11. Recent Advances in Density Functional Theory, D.P. Chong, Ed. *World Scientific*, 1995.
12. M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76 (1979) 6062.
13. C-O. Albadh, A.C. Pedzora, *phys. Rev.* 29 (1984) 2322.
14. A. Avin, H. Stoll, H. Preuss, *Teor. Chim. Acta* 70 (1986) 407
15. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2547.
16. T. Koopmans, *Physica* 1 (1934) 104.
17. P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Teor. Chim. Acc.* 99 (1998) 83.
18. R. Stowasser, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3414.
19. J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, *phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 23.
20. J.P. Perdew, M. Levy, *phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1884.
21. L. Kleinman, *phys. Rev.* 56 (1997) 12042.
22. P. Bour, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 8.
23. M.J. Allen, D. Tozer, *J. Mol. Phys.* 100 (2002) 433.
24. G. Zhang, C.B. Musgrave, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 1554.
25. W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12974.
26. J.P. Perdew, M.R. Norman, *J. Phys. Chem.* 26 (1982) 5445.
27. (a) M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 4439
(b) M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8918.
28. C. Adamo, A. di matteo, V. Barone. *Adv. Quantum Chem.* 36 (1999) 45.
29. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7221.
30. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 1200.

31. A. D. Becke, *phys. Rev.* 38 (1988) 3098.
32. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865, *ibid* 78 (1997) 1396.
33. J. P. Perdew, *phys. Rev.* 33 (1986) 8822.
34. J. P. Perdew, Y. Wang, *phys. Rev.* 33 (1996) 8822.
35. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
36. P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* vol. 98 (1994) 623.
37. J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
38. O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev.* 13 (1976) 4274.
39. M. E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I, D. P. Chong (éd.), *World Scientific*, Singapore, 1995.
40. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 212.
41. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
42. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 28.
43. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 29.
44. G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev.* 39 (1989) 6016.
45. R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 122.
46. A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
47. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6160.
48. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
49. K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, *Derivation of a Generalized Gradient Approximation : the PW91 Density Functional, Electronic density functional theory : recent progress and new directions*, Plenum, New York, 1998.
50. J. P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation, Electronic structure of solids*, Akademie, Berlin, 1991.

Partie B

Complexes organométalliques

1. Introduction:

La chimie organométallique¹ concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique.² Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18-électrons est très utilisée.

2. Règle des dix-huit électrons :

En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition :

La règle de l'octet signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.³ Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour ns^2np^6 .

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1) d^{10}ns^2np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13, ...18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

3. Décompte du nombre d'électrons :

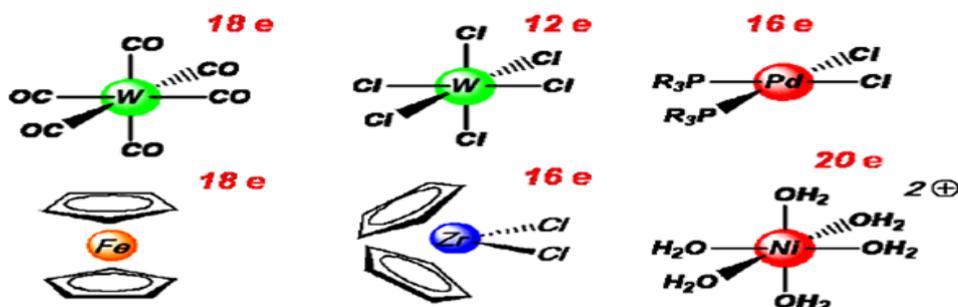


Schéma 1 :

Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition** : on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte $(n-1) d^x ns^y$ et par extension on note $d^{(x+y)}$.

Configuration du Fe : $3d^6 4s^2$

Noté $d^8 \Rightarrow 8$ électrons de valence (EV, couche externe).

- **Les électrons des ligands** : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

- **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-) Halogénures, CH_3^- , H^- , RO^- , RS^- , R_2N^- , R_2P^- ...

- **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO , PR_3 , NR_3 , ROR , RSR , oléfines...

- Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition⁴ par le système π (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit *l'hapticité*, notée η^x , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.⁵

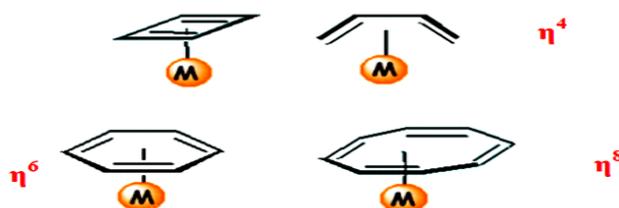


Schéma 2 :

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels NTE et EVM :

- **NTE** (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et Les électrons de valence du métal.
- **EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.

Ce nombre dépend de l'haptacité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition:

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition,⁶ il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous Équivalentsélectroniquement ; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :

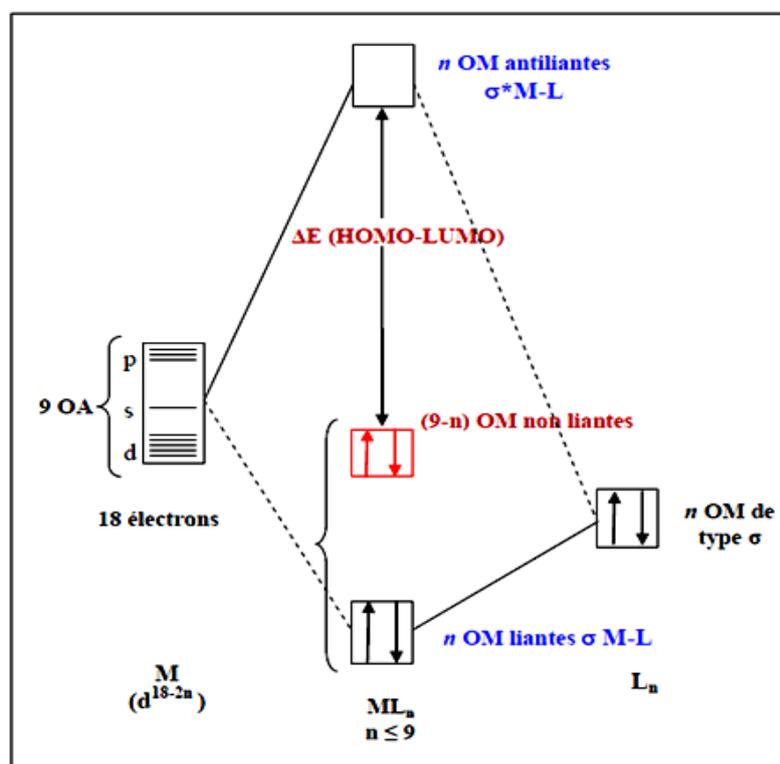


Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18é

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets ζ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands⁷ :

- Les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands π -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

Remarque : Δ est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement

Entre les ligands et le métal est important plus Δ est fort (plus grande est la déstabilisation).

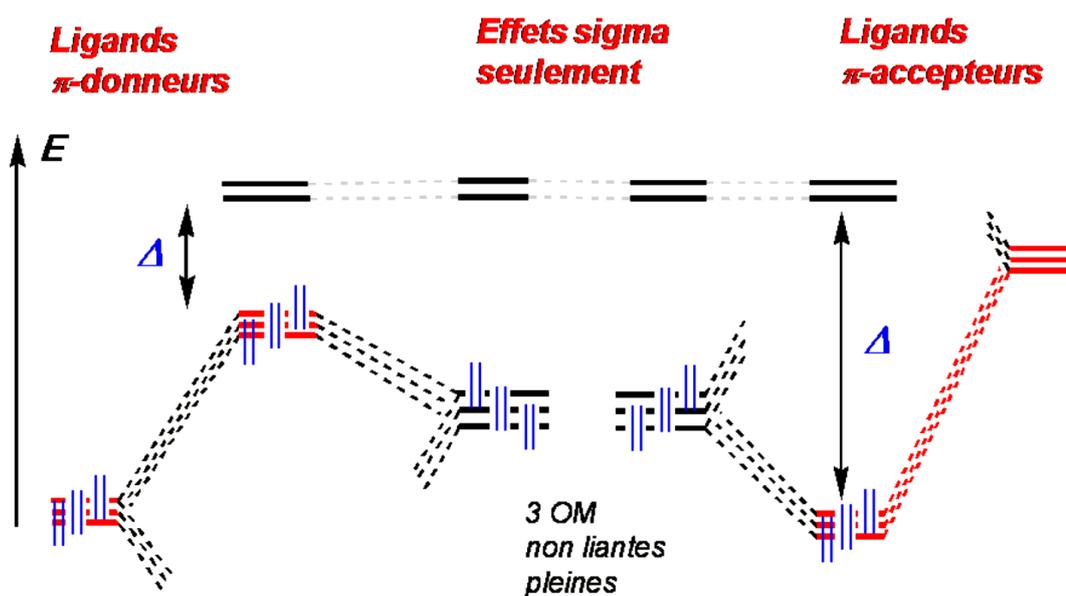


Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Bibliographie:

1. N. V. Sidwick, the *Electronic Theory of Valence*, Cornell University Press: Ithaca, **1927**.
2. T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons: New York, **1985**.
3. Y. Jean, *Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés*, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, **2003**.
4. D. Astruc, *Chem. Rev.* 88 (**1988**) 1189.
5. *Chimie organométallique et catalyse homogène*. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
6. *Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009)*.
7. *Chimie moléculaire des éléments de transition*. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin.

Chapitre II

Simulation

Chapitre II (Simulation) :

Dans ce chapitre, on va faire une simulation de trois articles qui se sont intéressés à l'étude des complexes métalliques encapsulée entre deux ligands monocycliques π -conjugués.

Sachant que la coordination des arènes et des polyarènes avec un ou deux atomes métalliques a été largement explorée théoriquement et expérimentalement.¹⁻³

Alors que les complexes renfermant un cœur métallique M_3 encapsulé entre deux hydrocarbure aromatiques sont moins explorés (c'est le cas du premier article⁴).

Ils ont étendu leur travail au nickel et au fer, afin d'identifier les modifications qui peuvent avoir lieu.

Pour leurs calculs ils ont utilisés les ligands CO, NCH et C_2H_4 en tant que ligand auxiliaires. Sachant que CO et NCH sont des ligands de type σ donneur, alors que C_2H_4 possède une orbitale de type π , mais qui se coordonne au métal à travers une liaison de type σ .

Ils se sont intéressés à la détermination du mode de coordination entre le cœur métallique M_3 et le cycle Tr, et aussi la détermination des transferts d'électrons par la méthode de fragmentation entre le cœur métallique et les ligands CO, NCH et C_2H_4 .

Pour cela ils ont utilisés des calculs théoriques en méthode DFT avec deux fonctionnelles BP86 (GGA) et M06L (métal-GGA) afin de voir laquelle des deux décrit le mieux ce type de complexes.

Le cation Tr peut se présenter sous plusieurs formes de Lewis donnée sur le schéma (a), aussi la numérotation des atomes adoptés pour toutes les structures est donnée sur le schéma (b).

un mode de coordination η^2 , η^2 pour chaque centre métallique, mais Fe(2) et Fe(3) ils partagent les atomes C(2) et C (2), ce mode de coordination correspond à la formule de Lewis III.

Sur la base des distances de liaisons Fe-Fe de 2.696 Å et les valeurs des indices de wiberg de 0.218 Å une liaison simple sont attribuée aux liaisons Fe1-Fe2 et Fe1-Fe3, alors que Fe2-Fe3 est triple. Ainsi Fe1 se retrouve avec une configuration à 16-EVM et les deux autres à 18-EVM.

Le passage de structure $S = 0$ à $S = 1$ correspond à l'occupation d'une OM antiliante Fe(2)-Fe(3) → ce qui réduit la triple liaison à un double, les deux e-célibataires sont localisés sur Fe(2) et Fe(3) donnant ainsi des centres à 17-EVM, alors que Fe(1) reste à 16-EVM. Il y a allongement de la distance de liaison Fe2-Fe3 et raccourcissement de Fe1-Fe2 et Fe1-Fe3

Pour Ni, Pd et Pt ils ont obtenus des liaisons simples M-M sur la base des distances de liaisons et les indices de wiberg. Les 3 centres métalliques sont à 18-EVM.

Pour évaluer les interactions qui gouvernent ce type de complexes, ils ont établi un diagramme des interactions orbitales entre le fragment métallique M3 et le fragment constitué par les 3L. Ce diagramme illustre l'exemple de $[M_3(Tr)_2(C_2H_4)_3]^{2+}$, qui montre de forte interactions entre les orbitales vacantes de $(C_2H_4)_3$ et les orbitales occupées du fragment $[M_3(Tr)_2]^{2+}$, d'un autre côté, des interactions de type σ entre les orbitales π occupées de (C_2H_4) et les orbitales vacantes du fragment métallique.

Les énergies de liaisons entre fragments sont négatives synonyme de stabilisation.

Les occupations des orbitales de ligands montrent après interactions qu'il y a de fortes donations et rétrodonations pour C_2H_4 , alors que pour CO et NCH elles sont plus faibles.

Les configurations électroniques des atomes métalliques traduisent les différents transferts électroniques.

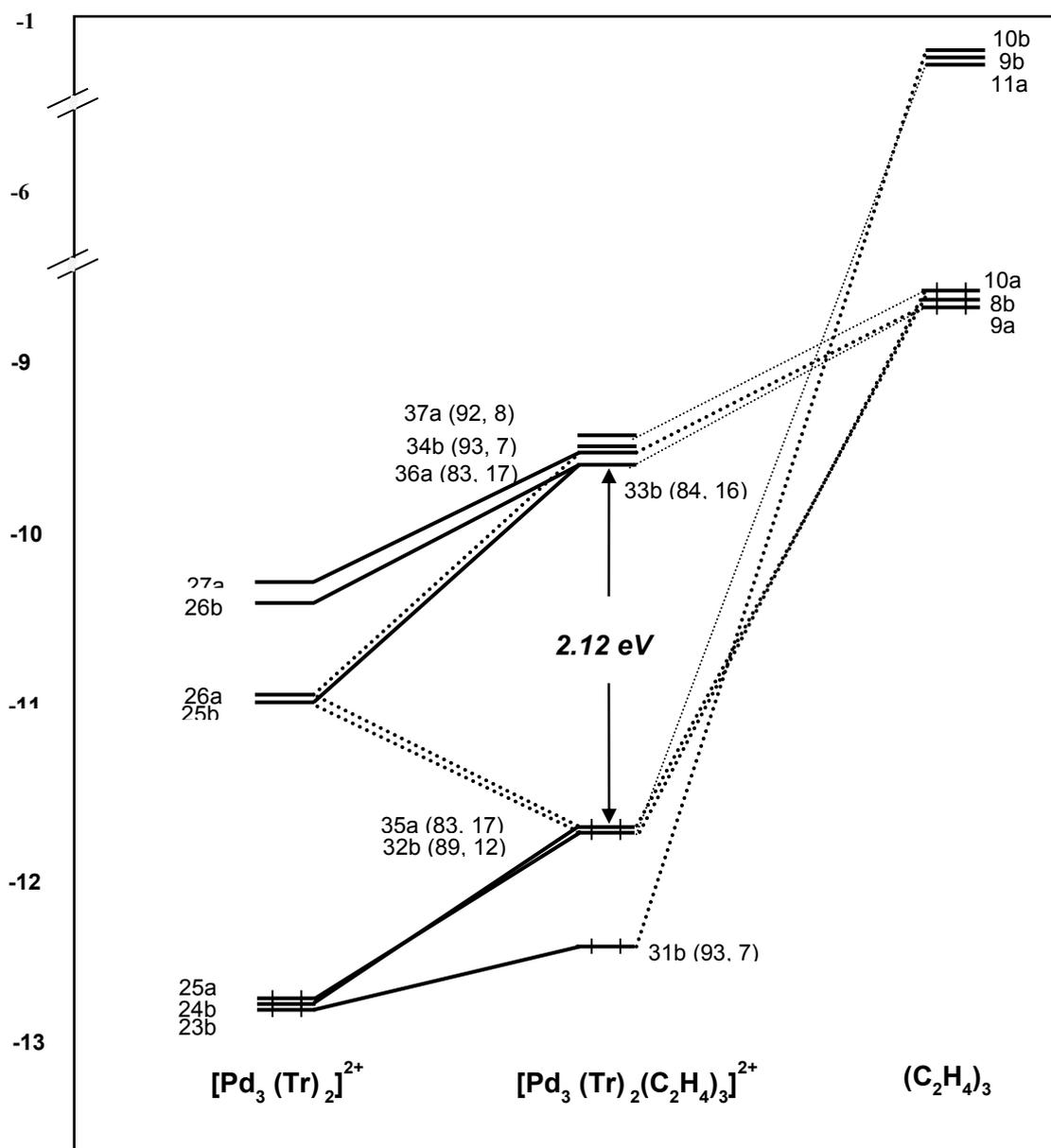


Figure 1. Diagramme simplifié des OM (BP86) illustrant les interactions entre le $[\text{Pd}_3(\text{Tr})_2]^{2+}$ et $(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ dans $[\text{Pd}_3(\text{Tr})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$ de symétrie C_2 . Les pourcentages de participations (%) des fragments sont donnés entre parenthèses ($[\text{Pd}_3(\text{Tr})_2]^{2+}$: à gauche et $(\text{C}_2\text{H}_4)_3$: à droite)

Le deuxième article⁵ rapporte les résultats de la structure moléculaire et électronique des composés sandwich $M_4(\text{COT})_2$ pour les métaux Cr, Mn et Pd au moyen de la méthode D-DFT utilisant la fonctionnelle D-BP86.

L'objectif majeur de cette recherche concerne le comportement du ligand COT, la structure électronique, l'évolution de la coordination métal-ligand et la liaison métal-métal en fonction de la variation de la nature des métaux et des états de spin en fonction de leur comptage d'électrons de valence du métal.

Le cyclooctatétraène est l'un des ligands monocycliques largement connus en chimie organométallique, qui est un grand cycle non aromatique avec quatre liaisons de type π (doubles liaisons C = C en COT neutre libre); son espèce dianionique $(\text{COT})^{2-}$ est un cycle aromatique $(4n + 2)$ de géométrie plane avec un nombre d'électrons d'Hückel de 10 répartis sur cinq niveaux de liaison π .

La réduction du COT neutre est présentée sur les schémas a et b montrant sa transformation d'une structure en forme de cuve à une structure plane, aussi la numérotation des atomes adoptés pour toutes les structures est donnée sur le Schéma c.

Pour le chrome l'optimisation des géométries la structure à bas spin ($S = 0$), avec un mode de coordination η^3, η^3 pour chaque centre métallique, où les 20π -électrons des deux ligands anioniques pourrait être formellement partagé en 4, 6, 4 et 6 sur les centres Cr (1), Cr (2), Cr (3) et Cr (4), respectivement, donnant naissance à deux configurations à 14-EVM et les deux autres à 16-EVM.

Les distances moyennes des liaisons Cr-Cr calculées de 2,125 Å peuvent être considérées comme très courtes et peuvent être considérées comme des distances multiples. Le diagramme des OM montre qu'ils sont de types σ et mixtes π/δ ; ainsi, chaque centre Cr(I) est lié à ses voisins par une double liaison Cr = Cr et une triple liaison Cr \equiv Cr.

Le passage de structures $S = 0$ à $S = 1$ correspond à dépeuplement et peuplement par un électron de la HOMO et de la LUMO du singulet, respectivement, ce qui explique le raccourcissement considérable de distances de liaison de Cr (1)-Cr (2) et de Cr (3)-Cr (4) de 2,126 à 1,985 Å et allongement des distances de liaison Cr (2) -Cr (3) et Cr (1) - Cr (4) de 2,126 à 2,314 Å correspondant bien aux valeurs WBI de 0,38 et 0.94.

La structure du quadruplet ($S = 2$) correspond au dépeuplement par un électron des HOMO et HOMO-3 et au peuplement par un électron des LUMO+1 et LUMO+3 de la structure singulet.

Les distances de liaison calculées et les valeurs WBI obtenues suggèrent des ordres de liaison d'un à quatre, respectivement, donnant des cations Cr (I) de configuration 15-EVM.

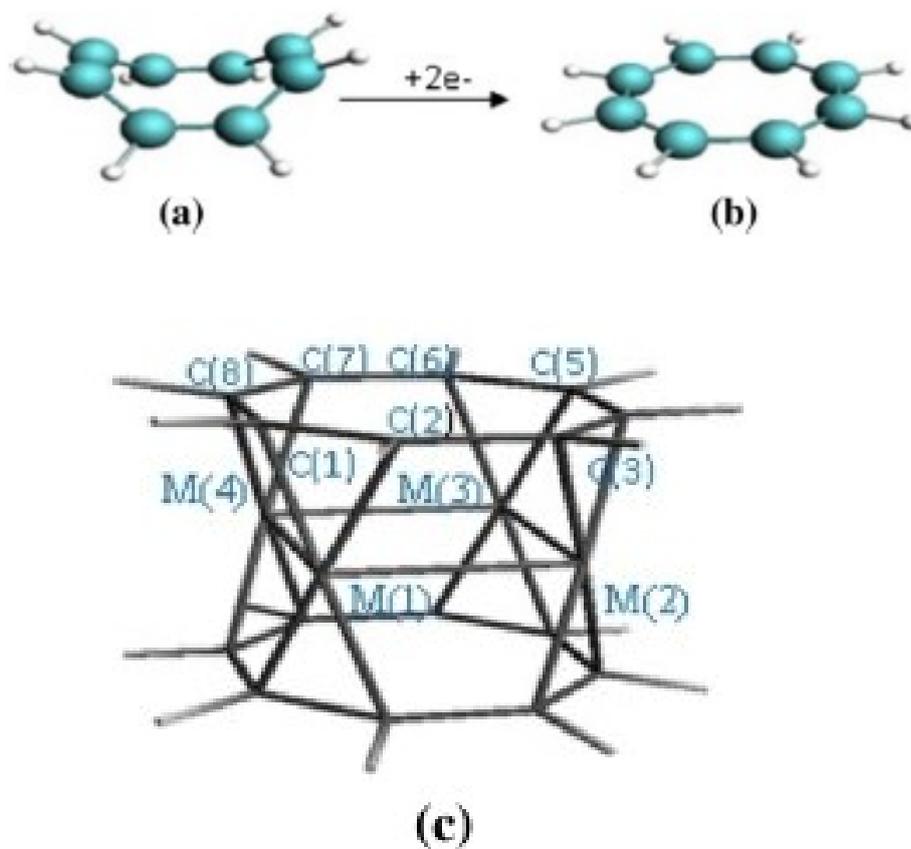


Schéma 2. Structures optimisées pour le ligand cyclooctatétrène $(COT)^{2-}$ neutre (a) et dianionique (b) de symétries (C_{2v}) et (D_{8h}) , respectivement, et la numérotation des atomes pour les complexes $M_4(COT)_2$ adoptée tout au long de ce article (c).

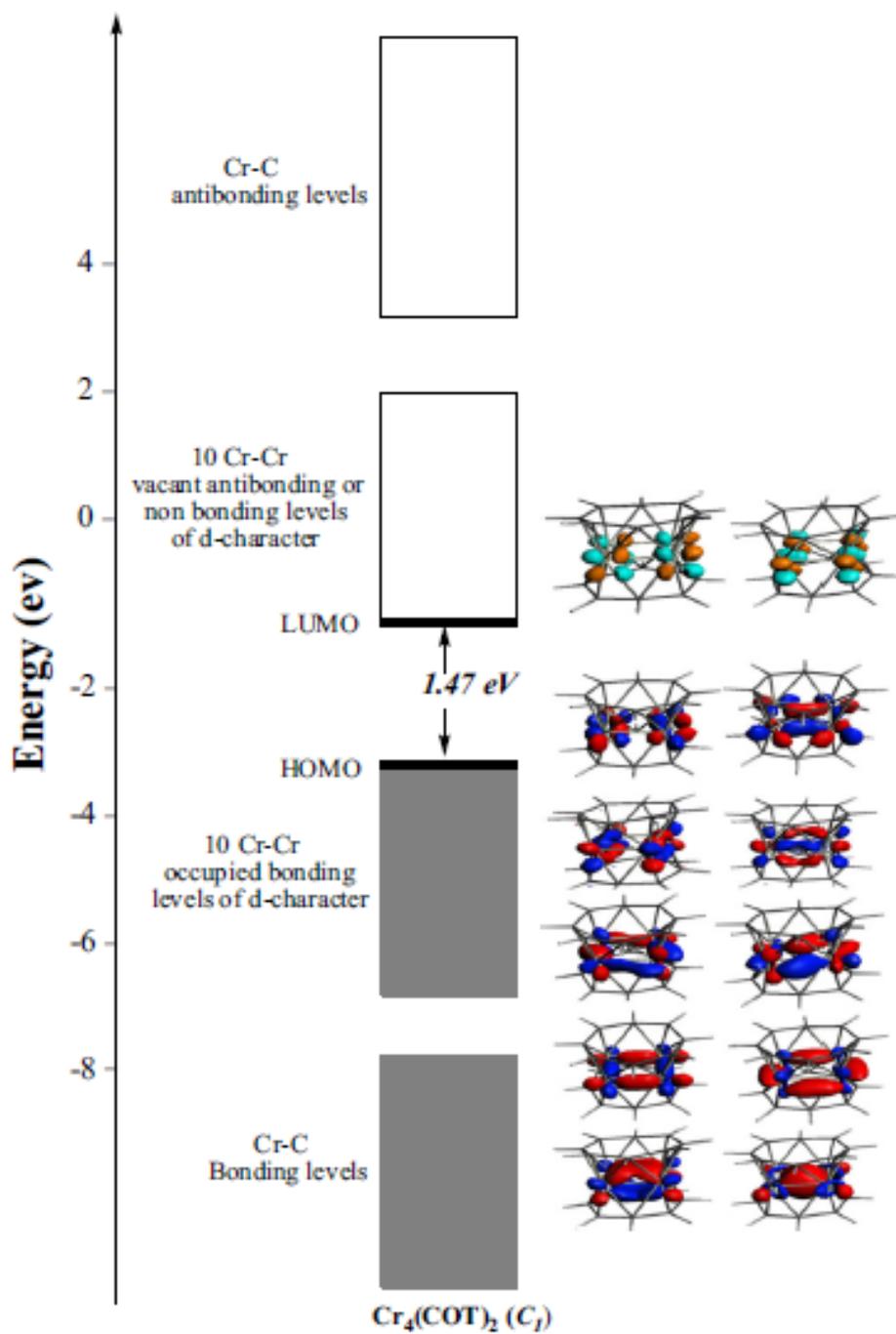


Figure 2. Diagramme simplifié des OM d'état singlet pour le complexe $\text{Cr}_4(\text{COT})_2$

Pour les structures $Mn_4(COT)_2$, la situation est inversée en ce qui concerne les structures de chrome donnant naissance aux isomères à haut spin plus stables que ceux du plus bas spin. En effet, la structure du quadruplet se trouve plus faible en énergie que le triplet et les singulets de 9,7 et 14,5 kcal / mol, respectivement. Les 4 centres métalliques sont à 16-EVM. Pour le fer, la structure de l'état singulet est la seule obtenue en tant que minimum de l'énergie, dans laquelle les distances de liaison Fe (1) - Fe (2) et Fe (3) - Fe (4) de 2,324 Å et les distances de liaison Fe (2) - Fe (3) et Fe (1) - Fe (4) de 2,091 Å correspondant à des valeurs WBI de 0,78 et 1,09, pourraient correspondre à des ordres de liaison de deux et trois, respectivement, conduisant à quatre cations Fe(I) obéissant bien la règle 18-EVM en raison de leur charge équivalente obtenue par les calculs NBO.

Les deux ligands COT sont plans suggérant que les 10π -électron sont délocalisés sur tout le cycle, avec une distance de liaison C-C moyenne de 1,398 correspond bien avec un ordre de liaison de 1,5 intermédiaire entre la simple et double liaison C-C donnant lieu à un schéma délocalisé de $[COT]^{2-}$.

Le complexe $Co_4(COT)_2$ n'a donné qu'une configuration à couche ouverte en tant que minimum de l'énergie, avec un mode de coordination η^2 . La structure du quadruplet présente des distances de liaison Co-C relativement courtes allant de 2,091 à 2,110 Å et des distances de liaison Co-Co courtes de 2,338 et 2,403 Å correspondants à une triple et double liaison correspondant bien à la valeur WBI de 1,04 et 0,99, respectivement, donnant naissance à des centres Co (I) avec une configuration 17-EVM. Pour le nickel les optimisations de géométrie montrent des ressemblances entre les structures singulet et triplet en ce qui concerne le mode de coordination η^2 , η^2 , η^2 , η^2 de chaque ligand COT, et les distances de liaisons Ni-C et Ni-Ni. Les distances de liaison calculées de 2,51 et 2,513 pour les structures singulet et triplet avec des valeurs WBI de 0,20 et suggèrent une liaison Ni-Ni unique conduisant à des configurations de 14 et 16-EVM pour le premier et 15-EVM pour le second. Pour le palladium l'optimisation des géométries donne la structure à bas spin ($S = 0$). En conséquence, deux Pd ayant 14-EVM sont décrits comme étant du dicationique Pd(II), tandis que ceux atteignant la configuration 16-MVE sont considérés comme des centres Pd(0). Malgré la déficience électronique des métaux Pd, une liaison métal-métal multiple n'a pas été obtenue.

Dans le troisième article⁶, ils se sont intéressés à l'étude des complexes trimétalliques encapsulés entre deux ligands COT (le même ligand que le deuxième article).

Pour leurs calculs ils ont utilisés les ligands H₂O, CO, N₂, HCN, HNC, NH₃, PH₃, PCl₃, PF₃, CS et CH₂ en tant que ligand auxiliaires. Ils se sont intéressés à la détermination du mode de coordination entre le cœur métallique M₃ et le cycle COT, et aussi la détermination des transferts des électrons par la méthode DFT avec la fonctionnelle PW91.

Les optimisations des géométries effectuées sur les complexes [Pd₃(COT)₂L]²⁺ (L = H₂O, CO, N₂, HCN, HNC, NH₃, PH₃, PCl₃, PF₃, CS et CH₂) ont donné des structures avec des minimums de l'énergie à l'état singulet quel que soit le ligand auxiliaire. Avec un mode de coordination η^2 pour Pd(1) et η^3 pour Pd(2) et Pd(3) par une distance de liaison Pd–C courte et deux relativement longues.

Le premier groupe contient CO, HNC, PH₃, PCl₃, PF₃ et NH₃, le deuxième groupe contient N₂ et HCN et le troisième contient CS et CH₂. Pour le premier groupe, les distances de liaison Pd (1) –Pd (2) et Pd (1) –Pd (3) sont d'environ 2,88 Å, tandis que la distance Pd (2) –Pd (3) est dans la gamme 3,07– 3,09 Å. Pour le deuxième groupe, les distances de liaison Pd (1) –Pd (2) et Pd (1) –Pd (3) sont comprises entre 2,83 et 2,86 Å, tandis que la distance Pd (2) –Pd (3) dépasse 3,10 Å. Concernant le troisième groupe, les distances de liaison Pd (1) –Pd (2) et Pd (1) –Pd (3) sont supérieures à 2,90 Å et les Pd (2) –Pd (3) sont inférieures à 3,0 Å.

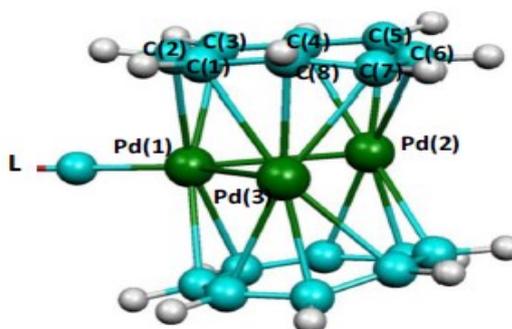


Schéma 3 : La numérotation des atomes pour les complexes [M₃(COT)₂L]²⁺ adoptée tout au long de ce article.

Bibliographies:

1. S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Be villon , J.-Y. Saillard, Chem.-Eur. J. 12 (2006) 2048.
2. H. Korichi, F. Zouchoune, S.-M.Zendaoui, B. Zouchoune, J.-Y.Saillard, Organometallics. 29 (2010) 1693.
3. S. Farah, S. Ababsa, N. Benhamada, B. Zouchoune, Polyhedron 29 (2010) 2722.
4. Zouchoune B, Saiad A, Inorg Chim Acta 473 (2018) 204.
5. Zouchoune B, Struct Chem 29 (2018) 937.
6. Benmachiche A, Zouchoune B, Struct Chem 30 (2019) 2339.

Conclusion

générale

Conclusion générale :

Le premier article nous a permis de prévoir l'existence de composés sandwichs de formule $[M_3(Tr)_2L_2]^{2+}$ pour les métaux Fe, Ni, Pd et Pt... Les résultats rapportés soulignent la richesse de la coordination du ligand de tropylium et sa flexibilité de se comporter comme un ligand cationique.

Il est à noter que les distances de liaison métal-métal sont sensibles à la fonctionnelle utilisée.

Le deuxième article rapporte les résultats de la structure électronique et moléculaire des composés sandwich $M_4(COT)_2$ pour les métaux Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Pd au moyen de la méthode D-DFT/D-BP86. En fonction du nombre d'électrons et de la nature du métal, on peut voir les modes de coordination $\eta^3, \eta^3, \eta^3, \eta^3$ et $\eta^2, \eta^2, \eta^2, \eta^2$ adoptés par chaque ligand COT dans le cas de Cr, Mn et Fe et dans celui de Co, Ni et Pd, respectivement. Différentes configurations électroniques à couche fermée et à couche ouverte de 14 à 18 électrons de valence métalliques sont établies pour les complexes étudiés. Les différentes liaisons formelles M-M attribuées sont basées sur les distances de liaison et les localisations des OM et les indices de Wiberg. Ceci est cohérent avec la présence de double et simple ou l'absence de liaison M-M.

Le dernier article, il a été montré que les distances de liaison Pd – C (COT) sont faiblement affectées par l'introduction des différents ligands L, tandis que les Pd – Pd sont sensibles à cette introduction conformément au don d'électrons et au prélèvement d'électrons des ligands. L'analyse de la décomposition de l'énergie souligne que les ligands H₂O, HNC, HCN, PH₃, PF₃, NH₃, CH₂, CO et CS sont plus liés électrostatiquement que de manière covalente au métal Pd correspondant à deux tiers et un tiers de la contribution attractive totale, respectivement, alors que celui des ligands PCI₃ et N₂ sont presque moitié covalente et moitié électrostatiques. Pour le σ -donation et le π -rétro-donation, les ordres établis de ligands sont en accord qualitatif avec ceux généralement reconnus. Pour les PH₃, PF₃ et PCI₃, le caractère de donation est plus prononcé que celui de rétro-donation. Le CH₂ correspond au ligand σ -donneur et π -accepteur le plus fort. Cependant, le HCN est le plus faible σ -donneur et π -accepteur. En effet, le ligand CH₂ chargé négativement correspond au ligand accepteur π le plus fort parmi ceux étudiés.

ANNEXES

I-Introduction :

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerend et ses collaborateurs [1]. Un programme de calculs de bandes est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides.

Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham.

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilket Nusair [2] alors que les corrections du gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de BeckeB88 [3] et de PerdewP86 [4]. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds.

I- Bases d'orbitales utilisées :

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitaux complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. L'ensemble de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employé d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

- Acronymes des bases d'orbitales:

-SZ : single zêta.

-DZ : double zêta.

-DZP : double zêta+ 1 fonction de polarisation.

-TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation.

-TZ2P : triple zêta+ 2 fonctions de polarisation.

-TZ2P+ : TZ2P + extra d (métaux 3d) ou extra f.

-PVQZ, QZ3P : quadruple zêta+ 3 fonctions de polarisation.

-QZ3P-nD : QZ3P + n diffuse mettre les fonctions s, p, d et f.

-QZ4P: quadruple zêta +4 fonctions de polarisation.

II- Utilisation du logiciel ADF :

Ce programme est utilisé pour le calcul :

- d'optimisation de géométrie.

- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.

- des états de transition.

- des énergies d'excitation, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.

- des constantes de couplages spin-spin.

- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoïou par l'analyse de Mulliken.

III- Modèle :

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correcte sont étémisenplace dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis) [6], le GRAC [7] et la SAOP [8].

Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les propriétés spectroscopiques notre choix DT/DFT (B3LYP/Cosmo). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

-LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends).

-GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique).

-SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales).

IV- Détails des calculs :

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2012 [1]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair. [3]

Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et perdew86 (BP) [3,4].

Les éléments des matrices de Fock et de recouvrement ont été calculés par une procédure d'intégration numérique développée par TeVelde et coll. [9].

Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T.Ziegler[10]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hyper surface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater aux quelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [11].

Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP.

Le Tableau 1 détermine pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions Slateriennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

ANNEXE.....

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL 4.1 [12]

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul.

Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [13] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [14].

L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 4$

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT.

Élément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
B	TZP	1s ²	2s ² 2p ¹	33	3d
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
Cl	TZP2p ⁶	3s ² 3p ⁵		-
Ag	TZP3p ⁶	4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ⁰		-
Cu	TZP3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁰		-
Cr	TZP3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	TZP3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	TZP3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	TZP3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Ni	TZP3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	-
Pd	TZP	4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ⁰ 5p ⁰	331	-
Pt	TZP (ZORA)	4d ¹⁰	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	331	-

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale.

Bibliographie :

- [1]. (a) G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 931 ; (b) G. C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, Towards an order – NDFT method, *Theor. Chem. Acc.* **99** (1998) 391.
- [2]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [3]. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [4]. (a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 8822; (b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 7046.
- [5]. (a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, **36** (1978) **1789**; (b) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.* **38** (1979) 1909.
- [6]. Van Leeuwen, R. and E. J. Baerends, *Physical Review*. **49** (1994) 2421.
- [7]. Grüning, M., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*. **114** (2001) 652.
- [8]. Schipper, P. R. T., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*. **112** (2000) 1344.
- [9]. a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **33** (1988) 87. (b) G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **99** (1992) 84.
- [10]. L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 322.
- [11]. M. Casida, D. P. Chong, Eds, *World Scientific: Singapore*, **1** (1995) 155.
- [12]. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL4.1, *Swiss Center for Scientific Computing (CSCS)*, Switzerland, (2000).
- [13]. E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [14]. S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.* **118** (1999) 119.

RESUME

Résumé

Le fragment M_3 encapsulé entre deux ligands Tr ou COT tend à établir une liaison M-L et M-M en relation avec la nature du métal et l'état de spin. L'analyse NBO utilisant l'indice Wiberg (WBI) est utilisée pour évaluer les ordres des liaisons métal-métal. Les interactions entre le ligand L et le groupement $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ ou $[M_3(COT)_2]^{2+}$ montrent quelques différences mises en évidence par les distances de liaison M-M, les configurations électroniques métalliques et les occupations des orbitales σ - et π - des ligands.

Abstract

The M_3 moiety encapsulated between two Tr or COT ligands tends to establish M-L and M-M bonding in relationship with the metal nature and the spin state. The NBO analysis using Wiberg Bond index (WBI) is used to evaluate the metal-metal bond orders. The interactions between the L ligand and the $[M_3(Tr)_2]^{2+}$ or $[M_3(COT)_2]^{2+}$ moiety shows somewhat differences highlighted by the M-M bond distances, the metal electronic configurations and the the σ - and π -orbital occupations of the ligands.

Keywords: Metal-Metal bonding, NBO analysis, Coordination chemistry, MO interactions.

Résumé